

7.14

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C07C 315/02, 317/10, 317/18, 319/20, 323/03, 323/16, 381/12, C07D 333/46</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/14059</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	16. März 2000 (16.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06324 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. August 1999 (27.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 40 943.5          8. September 1998 (08.09.98)          DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AXIVA GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VANDERZANDE, Dirk [BE/BE]; Parklaan 22, B-3740 Bilzen (BE). GELAN, Joanes [BE/BE]; Poreistraat 16, B-3600 Genk (BE). VAN BREEMEN, Albert [NL/NL]; Bastenakenlaan 7, NL-5628 XA Eindhoven (NL). VAN DER BORGHT, Michael [BE/BE]; Beirenmolenstraat 24, B-2300 Turnhout (BE). LUTSEN, Laurence [FR/FR]; Appartement 16, 65, rue Gustave Fontaine, F-59210 Coudekerque-Branche (FR). KIEBOOMS, Raf [BE/BE]; Schaapsdries 28, B-3600 Genk (BE). KREUDER, Willi [DE/DE]; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DERIVATIVES OF 4-ALKYLSULFINYL METHYLARYLENE METHANOLS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DERIVATEN DES 4-ALKYLSULFINYLMETHYLARYLEN- METHANOLS			
(57) Abstract			
The invention relates to a method for producing derivatives of 4-alkylsulfinyl methylarylene methanols. Derivatives of 4-alkylsulfinyl methylarylene methanols are valuable monomers in the production of conjugated polymers, which are suitable for use as electroluminescent materials.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinylmethylarylenmethanols. Derivate des 4-Alkylsulfinylmethylarylenmethanols sind wertvolle Monomere in der Herstellung von konjugierten Polymeren, die als Elektrolumineszenzmaterialien geeignet sind.			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinylmethylarylenmethanols

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 4-Alkylsulfinylmethylarylenmethanols. Derivate des 4-Alkylsulfinylmethylarylenmethanols sind wertvolle Monomere in der Herstellung von konjugierten Polymeren, die unter anderem als Elektrolumineszenzmaterialien geeignet sind.

10 Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien  
15 völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz  
20 (EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare, organische Elektrolumineszenzmaterialien  
25 und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Anwendbarkeit stark eingeschränkt.

In der EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 sind Elektrolumineszenz-  
30 vorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile, wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach EP-A-0,423,283 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der mindestens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren  
5 Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht  
10 Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu  
15 transportieren.

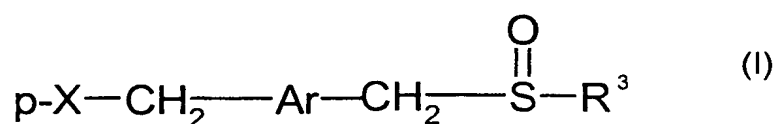
In EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 ist als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylenvinyl) beschrieben, welches mit Alkyl-, Alkoxy-, Halogen- oder Nitrosubstituenten am aromatischen Kern modifiziert werden  
20 kann. Derartige Polymere sind seither in einer großen Anzahl von Studien untersucht worden und gerade dialkoxysubstituierte PPVs sind schon sehr weit in Richtung Anwendungsreife hin optimiert worden (vgl. z. B. J. Salbeck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1667). Allerdings kann die Entwicklung derartiger Polymere keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden. So sind unter  
25 anderem immer noch Verbesserungen hinsichtlich der Lebensdauer, der Beständigkeit und auch der erzielbaren Farbe nötig. Die am weitesten entwickelte obengenannte Polymerklasse, Dialkoxy-PPV, ist nämlich nur zur Emission orangefarbenen Lichtes geeignet.

30 Die vorstehenden Polymeren setzt einerseits hochreine Monomere als auch sehr komplexe Monomere voraus. Diese Monomerbausteine sind teilweise nur aufwendig

in der erforderlichen Güte zugänglich und müssen nach ihrer aufwendigen Herstellung noch chromatographisch gereinigt werden.

Es besteht daher ein großer Bedarf an Verfahren zur Herstellung entsprechender Monomer-Bausteine, wobei die Monomere in einer solchen Qualität erhalten werden, daß auf eine chromatographische Reinigung verzichtet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



worin

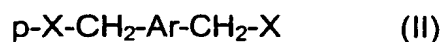
Ar ein aromatisches Ringsystem mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann,

X eine Abgangsgruppe, und

R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

umfassend die Maßnahmen

a) Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)

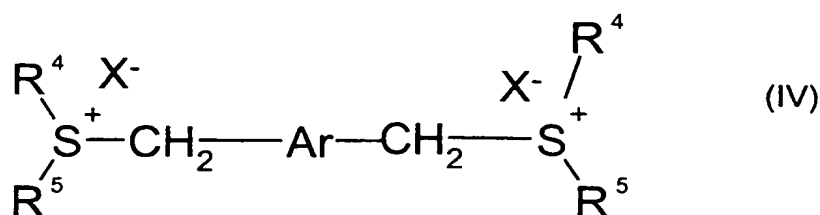


worin Ar und X die in Formel (I) aufgezeigte Bedeutung haben, mit einem organischen Sulfid der Formel (III)



worin

$R^4$ ,  $R^5$  gleich oder verschieden ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, ein  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl ist, oder  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam einen Ring bilden, der auch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, bedeuten, zu einer Verbindung der Formel (IV)



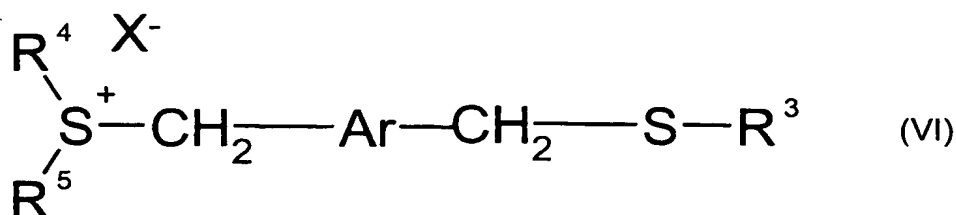
- worin  $R^4$ ,  $R^5$ , X und Ar die vorstehende Bedeutung haben,
- b) Umsetzung der Verbindung der Formel (IV) mit 0,85 bis 1,1 Äquivalenten eines Mercaptans der Formel (V)



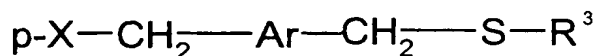
worin

$R^3$  ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein  $C_1$ - $C_4$ -alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

zu einer Verbindung der Formel (VI)



- c) Erwärmen der Verbindung der Formel (VI) in einer Flüssigkeit und Bildung der Verbindung der Formel (VII)



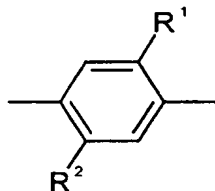
durch Abspaltung von einem organischen Sulfid der Formel (III), wobei die Verbindung der Formel (VII) in der vorstehenden Flüssigkeit gelöst vorliegt,

- d) Oxidation der Verbindung der Formel (VII) mit einem Oxidationsmittel zur Verbindung der Formel (I).

Bevorzugt steht der Rest X für eine Abgangsgruppe wie Halogen, -O-Tosylat, -O-Mesylat oder -O-trifluoracetat.

In der Formel (I) steht p für para in Bezug auf die beiden Methylenreste  $\text{---CH}_2\text{---}$  beiderseits des Restes Ar.

Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) in denen Ar für die Struktureinheit



worin

$R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

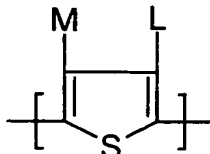
Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen Ar die vorstehende Bedeutung hat und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste

unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl, der durch ein oder mehrere, verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit bis zu 20 C-Atomen substituiert sein kann, steht.

Bevorzugt steht  $R^3$  für n-, i-, s-, t-Butyl, i-Pentyl, Octyl, 3,6,9-trioxadecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Chlorethyl, besonders bevorzugt n-Butyl und n-Octyl.

Gleichermaßen bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) in denen Ar für die Struktureinheit



worin

M, L gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, oder M und L gemeinsam eine Brücke mit mindestens 4 Brückengliedern, die auch ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten können.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel (II) mit einem Sulfid der Formel (III) unter Ausbildung des Bissulfoniumsalzes der Formel (IV) ist beispielsweise in P.L.Burn,



D.D.Bradley, R.H. Friend, D.A.Halliday, A.B.Holmes, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 1,23,1992, 3225; P.L. Burn et al., J.Amer.Chem.Soc., 115, 22, 1993, 10117; Lee et al., Mol.Cryst.Liq.Cryst.Sci.Technol.Sect.A, 247, 1994, 121; D. Hwang, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 21,1994, 2461; J. Jin et al., J.Chem.Soc.Chem.Comm. 17,1989, 1205; J.D. Stenger-Smith et al., J.Org.Chem. 59, 20,1994, 6107; Hwang, C. Yoon, K. Moon, H. Shim, Mol.Cryst.Liq.Cryst.Sci.Technol.Sect.A, 280, 1996, 39 und 175 und 181; A. Luettringhaus, H. Machatzke, Arzneimittel Forsch. 13, 1963, 366; Bardsley, Ashford, Biochem. J. 128, 1972, 253-6; Luettringhaus, H. Machatzke, Justus Liebigs Ann.Chem. 671, 1964, 165-196; G.M. Brooke, S.D. Mawson, J.Fluorine Chem. 50, 1, 1990, 101; S. Antoun, Collect.Czech.Chem.Comm. 52, 1, 1987, 162 oder Y. Sonoda, K. Kaeriyama, Bull.Chem.Soc.Jpn. 65, 3, 1992, 853 beschrieben.

Bei dem organischen Sulfid der Formel (III) sind Dimethylsulfid, Diethylsulfid, 2-Ethylthioethanol, Thiobisethanol, oder ein cyclisches Sulfid, wie Tetrahydrothiopyran (=Pentamethylensulfid) oder Tetrahydrothiophen (THT) bevorzugt. Insbesondere bevorzugt ist Tetrahydrothiophen (THT).

Üblicherweise erfolgt die Umsetzung in Lösungsmitteln wie Methanol, Wasser, Ethanol, Aceton, Dioxan, Tetrahydropyran, Tetrahydrofuran, Acetonitril, wobei häufig auch Gemische vorteilhaft sind, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20°C) und Siedetemperatur des Gemisches (ca. 100°C), bevorzugt zwischen 20° und 60°C.

Pro Mol Ausgangssubstanz der Formel (II) werden 2 bis 8 Äquivalente Sulfid der Formel (III) eingesetzt. Bevorzugt werden ca. 5 Äquivalente eingesetzt. Im nachfolgenden Reaktionsschritt (b) wird das Bissulfoniumsalz der Formel (IV) mit Mercaptan der Formel (V) umgesetzt.

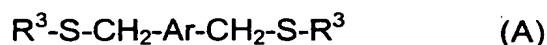
Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart einer Base, wobei pro Mol Bissulfoniumsalz 0,85 bis 1,1 Äquivalente Base, insbesondere 0,9 bis 1,05 Äquivalente, zugesetzt werden. Geeignete Basen sind anorganische oder organische Basen. Geeignete

anorganische Basen sind NaOH, KOH und LiOH. Geeignete organische Basen sind insbesondere sterisch gehinderte, wie Lithiumdiisopropylamid (LDA), Natrium-trimethylsilanoat, Bis(trimethylsilyl)kaliumamid, insbesondere jedoch Alkali-tert. Butanolate, wie KOtBu und NaOtBu.

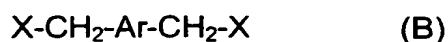
Pro Mol Bissulfoniumsalz der Formel (IV) werden 0,85 bis 1,1 Äquivalente Mercaptan der Formel (V), insbesondere 0,95 bis 1,05 Äquivalente, eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt vorteilhafterweise bei Temperaturen zwischen 0° und 40°C, insbesondere bevorzugt unterhalb Raumtemperatur (ca. 10°C). Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines polaren, protischen Lösungsmittels. Geeignete Lösungsmittel sind Ethanol, n- und i-Propanol, n-,i-, sec., tert.-Butanol und Gemische, insbesondere Methanol.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch neutralisiert, aufkonzentriert, ggfs. von Feststoff befreit und mit einem unpolarem, aprotischen organischen Lösungsmittel verdünnt, dessen Siedepunkt oberhalb des vorstehend genannten polaren, protischen Lösungsmittel liegt. Die leichtersiedende Fraktion aus polarem, protischen Lösungsmittel und Sulfid wird anschließend, beispielsweise durch Verdampfen bei reduziertem Druck, oder andere geeignete Maßnahmen entfernt. Durch Wiederholen dieses Vorgangs wird das Sulfid der Formel (III) aus dem Gleichgewicht herausgeschleppt und durch die Abgangsgruppe X ersetzt.

Die verbleibende, konzentrierte Lösung enthält neben der Verbindung der Formel (VI) auch noch die beiden möglichen Nebenprodukte der Formel (A)



und der Formel (B)



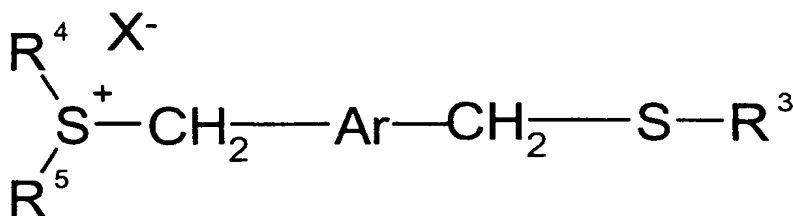
Überraschender Weise beträgt der Anteil an Nebenprodukten der Formel (A) und (B) – nicht wie erwartet – jeweils 25% der Theorie, sondern deutlich weniger. Die nachgewiesenen Anteile von Verbindungen der Formel (A) und (B) betragen überraschenderweise weniger als 15% und oft nur 5%.

Die so erhaltene Verbindung der Formel (VII) wird anschließend mittels literaturbekannter Methoden zum Sulfoxyd oxidiert (J. March, Adv. Org. Chem. 3<sup>rd</sup> Ed., J. Wiley, New York, p.1089-90).

Bevorzugt wird eine katalytische Oxidation mit Peroxiden, insbesondere Wasserstoffperoxid. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise SeO<sub>2</sub> und TeO<sub>2</sub>, Luft oder Sauerstoff läßt sich mit katalytischen Mengen an NO<sub>2</sub> auch vorteilhaft einsetzen.

Die Isolierung der Zielverbindung der Formel (I) erfolgt vorteilhafter Weise durch Umkristallisation aus niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Alkanen, Alkoholen, Ketonen, Ethern oder Estern. Eine aufwendige chromatographische Reinigung ist aufgrund der hohen Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erforderlich.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formel (VI)



worin Ar, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und X die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel (VI) sind wertvolle Zwischenprodukte in der Synthese von Verbindungen der Formel (I) und können gegebenenfalls isoliert werden.

### Beispiele

Beispiel 1: p-Xylylenbis(tetrahydrothiopheniumchlorid)

Eine Lösung von 52,5 g (0,3 mol) p-Xylylendichlorid in 105 ml (1,19 mol)

Tetrahydrothiophen und 105 ml Methanol wurde 60 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde bei -10°C in 420 ml Aceton eingerührt. Der hygroskopische Niederschlag wurde mit 600 ml kaltem Aceton nachgewaschen und getrocknet 95,9 g , 91 %.

#### Beispiel 2: p-(Octylthiomethyl)benzylchlorid

1,83 g (19 mmol) Natrium-t-butanolat und 2,78 g (19 mmol) Octanthiol wurden bei Raumtemperatur in 40 g Methanol gerührt. Nach 30 min wurde die klare Lösung in einer Portion zu 6,68 g (19 mmol) des p-Xylylenbis(tetrahydrothiophenium-chlorid)s, erhalten gemäß Beispiel 1, in 100 g Methanol gegeben. Nach einer Stunde wurde mit 1N Salzsäure neutralisiert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 200 ml Chloroform aufgenommen, Ungelöstes abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das Öl wurde mit dem doppelten Volumen Octan vermischt und zusammen mit Tetrahydrothiophen im Vakuum abdestilliert. Diese Sequenz wurde noch dreimal mit Octan wiederholt und schließlich 5,31 g erhalten, bestehend aus 90 % Produkt, 5 % Edukt und 5 % p-Bis(octylthiomethyl)benzol. Diese Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Produktverteilung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch analysiert (alle Angaben in mol-%).

Temp./°C	Edukt	Produkt	p-Bis(octylthiomethyl)benzol
-20	8	84	8
0	6	87	7
20	5	90	5
40	6	87	7

Wiederholung der Versuche bei 20°C, jedoch mit geringem Unterschuß des Mercaptans ergab folgende Produktverteilung:

RSH-Äquivalente	Edukt	Produkt	p-Bis(octylthiomethyl)benzol
0,95	14	78	8
0,98	8	84	8
1,00	5	90	5

## Vergleichsbeispiel A: p-(Octylthiomethyl)benzylchlorid

Zu einer gerührten Mischung von 39,4 g (0,225 mol) p-Xylylendichlorid in 400 ml Toluol, 23,7 g (0,59 mol) NaOH in 400 ml Wasser und 1 g Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator wurde über 24 h eine Lösung von 14,3 g (0,10 mol) Octanthiol in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Die abgetrennte organische Schicht wurde dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. 32,0 g, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestand aus 39 % Produkt, 59 % Edukt und 2 % p-Bis(octylthiomethyl)benzol) Wiederholung des Versuchs, jedoch ohne Überschuß des p-Xylylendichlorids ergab folgende Produktverteilung:

RSH-Äquivalente	Edukt	Produkt	p-Bis(octylthiomethyl)benzol)
1,00	19-25	50-63	18-25
0,45	70	28	2

## Vergleichsbeispiel B: p-(Octylthiomethyl)benzylchlorid

1,83 g (19 mmol) Natrium-t-butanolat und 2,78 g (19 mmol) Octanthiol wurden bei Raumtemperatur in 40 g Methanol gerührt. Nach 30 min wurde die klare Lösung in einer Portion zu 3,33 g (19 mmol) p-Xylylendichlorid in 100 g Methanol gegeben. Nach einer Stunde wurde mit 1n Salzsäure neutralisiert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 250 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. 5,29 g, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestand aus 50 % Produkt, 25 % Edukt und 25 % p-Bis(octylthiomethyl)benzol.

## Beispiel 3: p-(Butylsulfinylmethyl)benzylchlorid

Eine Lösung von 17,1 g (178 mmol) Natrium-t-butanolat und 19,4 ml (16,4 g, 181 mmol) Butanthiol in Methanol wurde zu einer klaren Lösung von 67,1 g des Bissulfoniumsalzes in 300 ml Methanol, hergestellt gemäß Beispiel 1, zugegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel entfernt, Octan zugegeben und abdestilliert. Diese letzte Sequenz wurde dreimal wiederholt. Das zurückbleibende Öl wurde in Chloroform aufgenommen, mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung

gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, wodurch auch ungelöste organische Reste entfernt wurden. Zu einer Lösung dieses Zwischenprodukts in 50 ml 1,4-Dioxan, 250 ml Methanol und Tellurdioxid wurde Wasserstoffperoxid zugesetzt. Nach fünf Stunden wurden 100 ml gesättigte Kochsalzlösung hinzugefügt, und die Mischung mit Chloroform extrahiert, getrocknet, und 43,4 g p-(Butylsulfinylmethyl)benzylchlorid, erhalten.

Durch Umkristallisation aus 800 ml Aceton, gefolgt von einer Kristallisation aus Chloroform / Hexan wurden 40 g des Produkts in höchster Reinheit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sind Verunreinigungen nur noch auf dem Niveau von <sup>13</sup>C-Sateliten erkennbar.

#### Beispiel 4:

2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-xylylen-1,4-bis(tetrahydrothiopheniumchlorid) 10 g (27,7 mmol) 1,4-Bischlormethyl-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-benzol (BCDM) und 12,4 g (141 mmol) Tetrahydrothiophen (THT) wurden gelöst in 20 ml Methanol bei 30°C gerührt. Nach 70 h wurde überschüssiges THT abdestilliert und der Rückstand in einer gerade ausreichenden Menge Methanol gelöst, filtriert, und in 100 ml eiskaltes Aceton eingerührt. Der Feststoff wurde mit 40 ml Hexan digeriert. Nach 4 h Trocknen im Vakuum wurden 11 g (72 % d. Th.) erhalten.

#### Beispiel 5:

2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butylthiomethyl-benzylchlorid über 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butylthiomethyl-benzyl tetrahydrothiopheniumchlorid, jeweils als Gemische der Regioisomere

6,5 g (68 mmol) Natrium-t-butanolat (1 Äq.) und 6,0 g (66,5 mmol, 0,98 Äq.) Butanthiol (BuSH) wurden in 150 ml Methanol bei 20°C gerührt. Nach 30 min wurde die klare Lösung tropfenweise zu einer Lösung von 37,6 g (68 mmol, 1 Äq.) des Salzes, hergestellt gemäß Beispiel 4, in 400 ml Methanol zugegeben. Die Mischung wurde nach einer Reaktionszeit von 60 min bei 20°C mit 1n Salzsäure neutralisiert, woraufhin alles Flüchtige im Vakuum abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde in 200 ml Chloroform aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert und das erhaltene Öl in 80 ml aufgenommen. Nach Verdampfen des

Gemischs aus Octan und THT wird dieser Vorgang noch dreimal wiederholt. Ausbeute 39,5 g, bestehend aus 18 % BCDM, 7 % Bisthioether und 74 % des gewünschten Produkts, als 50:50 Gemisch der beiden Regioisomere 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butylthiomethyl-benzylchlorid und 5-(3,7-Dimethyloctyloxy)-2-methoxy-4-butylthiomethyl-benzylchlorid. Beide Regioisomere wurden auch durch präparative Säulenchromatographie isoliert.

#### Beispiel 6:

Beispiel 5 wurde wiederholt mit folgenden Änderungen:

- a. Reaktionszeit 40 statt 60 min.
- b. 1,1 Äquivalente NaOtBu statt 1 Äq.
- c. 0,99 Äquivalente BuSH statt 0,98 Äq.

Erhalten wurden 16 % BCDM, 7 % Bisthioether und 77 % des gewünschten Produkts als 49:51 Gemisch der beiden Regioisomere, und geringe Spuren des hier unerwünschten Polymeren.

#### Beispiel 7:

39,5 g des Produkts gemäß Beispiel 5 wurden in 200 ml Dioxan gelöst und mit 1,82 g (11,4 mmol, 12 mol-%) Tellurdioxid versetzt. Unter heftigem Rühren wurden bei Raumtemperatur 18,5 g (190 mmol) einer 35 %-igen wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung zugetropft. Sobald dünn-schicht-chromatographisch eine Spur des Sulfons als Zeichen der Überoxidation zu erkennen war (3,5 h), wurde die Reaktion durch Eingießen in Eiswasser abgebrochen. Die wäßrige Phase wurde mit drei Portionen Chloroform extrahiert (250; 100; 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen ergaben nach Trocknung 30 g des Produktes: 76% der erwünschten Regioisomere 2-(3,7-Dimethyloctyloxy)-5-methoxy-4-butylsulfinylmethyl-benzylchlorid und 5-(3,7-Dimethyloctyloxy)-2-methoxy-4-butylsulfinylmethyl-benzylchlorid, 16 % BCDM und 7% des Bis(butylsulfinyl)-Derivates.

Dieses Gemisch läßt sich bereits ohne Reinigung erfolgreich zur Polymerisation einsetzen.

## Beispiel 8

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei die Reaktionstemperatur von 20° auf 10° bzw. 0°C gesenkt wurde. Die folgende Produktverteilung wurde gefunden:

5	Temp./°C	BCDMBisbutylthio-Derivat		Produkt (Regioisomere)	
	20	18	7	74	(50:50)
	10	19	4	77	(51:49)
	0	17	4	79	(51:49)

## 10 Beispiel 9:

Gemäß Beispiel 5 wurden 2,5-Dimethyl-xylylendichlorid (9a),

2,5-Dimethoxy-xylylendichlorid (9b),

und 2,5-Dichlor-xylylendichlorid (9c),

wobei wegen der verbesserten Löslichkeit Methanol bzw. Mischungen mit Wasser  
15 als Lösungsmittel bei der Reaktion mit BuSH ausgewählt wurde:

	Bsp.	MeOH:H <sub>2</sub> O	Edukt	Produkt	Bis(butylthio)xyloI-Derivat
	9a	1:0	9	86	5
	9b	1:0	8	80	12
20	9c	4:1	7	86	7

Auf analoge Weise läßt sich 4-Butylthiomethyl-2,5-dicyano-benzylchlorid in  
Acetonitril : Wasser (65:35) herstellen. In wasserfreiem Methanol wurde 2-  
Butylthiomethyl-2-chlormethyl-naphthalin erhalten.

25

## Vergleichsversuch: p-Phenylsulfinylmethylbenzylchlorid

3,8 ml (37,8 mmol) Thiophenol wurden in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF)  
gelöst, und langsam 0,91 g (37,8 mmol) NaH dazu gegeben. Die Suspension wurde  
in eine bei 25°C kräftig gerührte Lösung von 33,08 g (189 mmol, d.h. fünffachem  
30 Überschuß) p-Bischlormethylbenzol in 150 ml eingetropft. Nach 14 h wurden 100 ml  
Wasser zugegeben und viermal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten



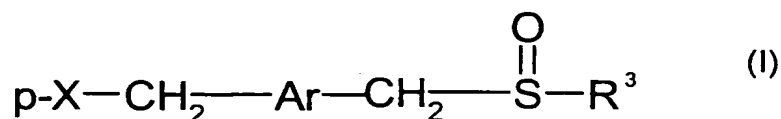
organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft, zuletzt im Vakuum.

Das rohe Gemisch bestehend aus p-Bischlormethylbenzol, p-(Bisphenylthiomethyl)benzol und dem gewünschten p-Phenylthiomethylbenzylchlorid wurde ohne weitere Reinigung der Oxidation zum Sulfoxid unterworfen:

Das Gemisch wurde zusammen mit 0,6 g (0,037 mmol)  $\text{TeO}_2$  in 450 ml Methanol gelöst. 8,6 ml 30-Gew.-%igem Wasserstoffperoxid (76 mmol) wurden unter gutem Rühren zugetropft. 4 Stunden später wurden 100 ml Wasser zugegeben, die wäßrige Phase mit Chloroform extrahiert, wie üblich mit Magnesiumsulfat getrocknet, und zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt (30 g) wurde über Silicagel (300 g) chromatographisch gereinigt. Nach Umkristallisation aus Hexan/Toluol wurden 5,5 g p-Phenylsulfinylmethylbenzylchlorid als farblose Kristalle erhalten. Die Ausbeute beträgt 55 % bezüglich Thiophenol, aber nur 11 % bezüglich der Bischlormethylverbindung (5-facher Überschuß).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



worin

Ar ein aromatisches Ringsystem mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann,

X eine Abgangsgruppe, und

R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

umfassend die Maßnahmen

- a) Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)



worin Ar und X die in Formel (I) aufgezeigte Bedeutung haben, mit einem organischen Sulfid der Formel (III)



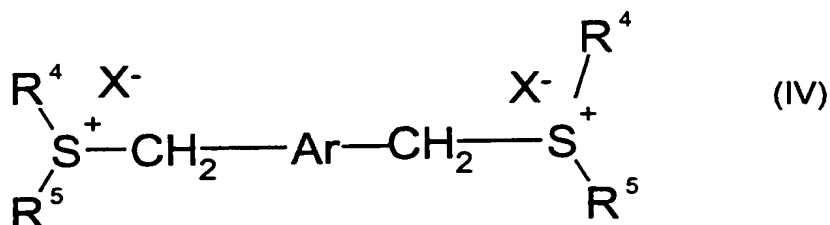
worin

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleich oder verschieden ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20

Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie

Cyclohexylmethyl ist, oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam einen Ring bilden, der auch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann,

zu einer Verbindung der Formel (IV)



worin  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ , X und Ar die vorstehende Bedeutung haben,

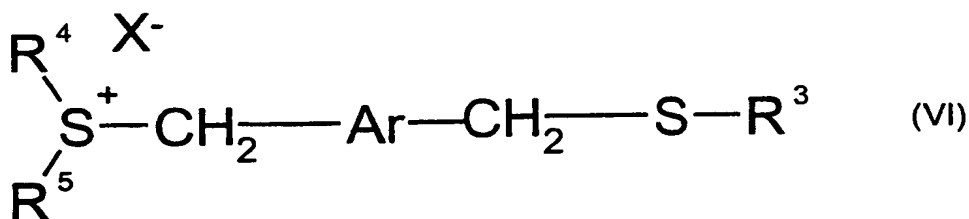
- b) Umsetzung der Verbindung der Formel (IV) mit 0,85 bis 1,1 Äquivalenten eines Mercaptans der Formel (V)



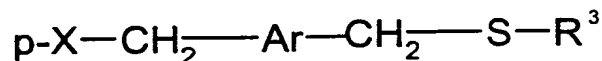
worin

$\text{R}^3$  ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

zu einer Verbindung der Formel (VI)



- c) Erwärmen der Verbindung der Formel (VI) in einer Flüssigkeit und Bildung der Verbindung der Formel (VII)

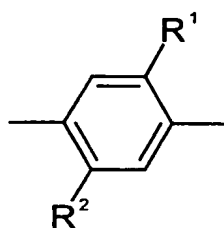


durch Abspaltung von einem organischen Sulfid der Formel (III), wobei die Verbindung der Formel (VII) in der vorstehenden Flüssigkeit gelöst vorliegt,

d) Oxidation der Verbindung der Formel (VII) mit einem Oxidationsmittel zur Verbindung der Formel (I).

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest X für eine Abgangsgruppe wie Halogen, -O-Tosylat, -O-Mesylat oder -O-trifluoracetat steht.

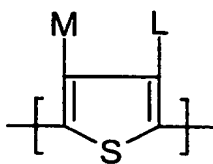
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für die Struktureinheit



worin

$R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für die Struktureinheit



worin

M, L gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die

vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, oder M und L gemeinsam eine Brücke mit mindestens 4 Brückengliedern, die auch ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten können, steht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl, der durch ein oder mehrere, verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit bis zu 20 C-Atomen substituiert sein kann, steht.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^3$  für n-, i-, s-, t-Butyl, i-Pentyl, Octyl, 3,6,9,-trioxadecyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Chlorethyl steht.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Sulfid der Formel (III) Dimethylsulfid, Diethylsulfid, 2-Ethylthioethanol, Thiobisethanol, oder ein cyclisches Sulfid, insbesondere Tetrahydrothiopyran (=Pentamethylensulfid) oder Tetrahydrothiophen (THT) eingesetzt wird.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (a) in Methanol, Wasser, Ethanol, Aceton,

Dioxan, Tetrahydropyran, Tetrahydrofuran, Acetonitril, oder Gemische derselben, durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (a) bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur (20°C) und Siedetemperatur des Gemisches (100°C) durchgeführt wird.

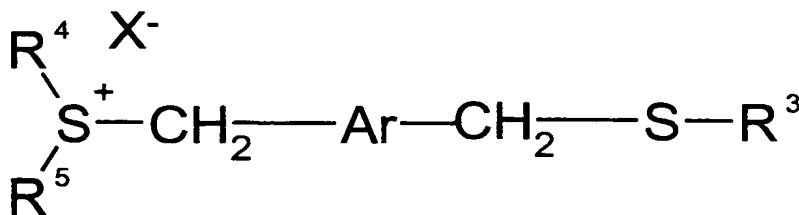
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (b) in Gegenwart einer Base erfolgt.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol der Verbindung der Formel (IV) 0,95 bis 1,05 Äquivalente Mercaptan der Formel (V) eingesetzt werden.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (b) zwischen 0°C und 40°C erfolgt.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gemäß Maßnahme (b) in einem polaren, protischen Lösemittel erfolgt.

15. Verbindungen der Formel (VI)



worin

Ar ein aromatisches Ringsystem mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und

gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann,

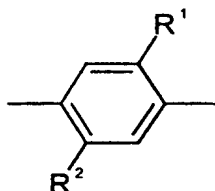
X eine Abgangsgruppe, und

R<sup>3</sup> ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl, wie Cyclohexyl, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können, bedeutet,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleich oder verschieden ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20

Kohlenstoffatomen, ein verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie Cyclohexylmethyl ist, oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam einen Ring bilden, der auch ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, bedeuten,

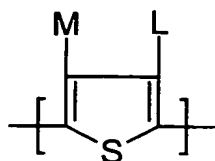
16. Verbindungen gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für die Struktureinheit



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, steht.

17. Verbindungen gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß Ar für die Struktureinheit



worin

M, L gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, oder M und L gemeinsam eine Brücke mit mindestens 4 Brückengliedern, die auch ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und/oder Schwefel, enthalten können, steht.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No  
PCT/EP 99/06324

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C315/02 C07C317/10 C07C317/18 C07C319/20 C07C323/03  
C07C323/16 C07C381/12 C07D333/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A. ISSARIS, ET AL.: "Polymerization mechanism of 1-(butylsulphi(o)nyl)-methyl-4-(halomethyl)benzene: The effect of polariser and leaving group" MACROMOLECULES, vol. 31, no. 14, 14 July 1998 (1998-07-14), pages 4426-4431, XP000768801 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0024-9297 page 4427	1
A	EP 0 644 217 A (HOECHST) 22 March 1995 (1995-03-22) examples 1,3	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1999

Date of mailing of the international search report

14/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 99/06324

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 705 857 A (HOECHST) 10 April 1996 (1996-04-10) examples 1-5 ---	1
A	BURN P L ET AL: "Chemical tuning of the electronic properties of poly(p-phenylenevinylene)-based copolymers" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 115, no. 22, 3 November 1993 (1993-11-03), pages 10117-10124, XP002088191 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 cited in the application Schema V ---	1
A	P. M. LAHTI, ET AL.: "Polymerisation of alpha, alpha'-bis(dialkylsulphonio)- p-xylene dihalides via p-xylene intermediates: evidence for a nonradical mechanism" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 110, no. 21, 12 October 1988 (1988-10-12), pages 7258-7259, XP002124196 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 compounds 1a-f ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 571 (C-0790), 19 December 1990 (1990-12-19) & JP 02 250836 A (SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY), 8 October 1990 (1990-10-08) abstract ---	1
X	EP 0 170 073 A (MERCK & CO) 5 February 1986 (1986-02-05) page 140, line 1; example 137 ---	15
X	EP 0 167 139 A (MERCK & CO) 8 January 1986 (1986-01-08) page 151, line 1; example 137 ---	15
	-/--	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter.      nal Application No  
PCT/EP 99/06324

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>A.J.J.M. VAN BREEMEN, ET AL.: "Highly selective route for producing unsymmetrically substituted monomers toward synthesis of conjugated polymers derived from poly(p-phenylene vinylene)" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 64, no. 9, 30 April 1999 (1999-04-30), pages 3106-3112, XP002124197 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 the whole document -----</p>	1-3,5-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06324

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0644217	A	22-03-1995	JP 7179573 A US 5917003 A	18-07-1995 29-06-1999
EP 0705857	A	10-04-1996	JP 8113629 A US 5763539 A	07-05-1996 09-06-1998
JP 02250836	A	08-10-1990	JP 2640532 B	13-08-1997
EP 0170073	A	05-02-1986	CA 1273012 A DK 297585 A ES 544751 A JP 61083183 A	21-08-1990 14-03-1986 01-09-1986 26-04-1986
EP 0167139	A	08-01-1986	AT 61057 T CA 1273011 A DK 297385 A ES 544752 A JP 61063678 A	15-03-1991 21-08-1990 14-03-1986 01-09-1986 01-04-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06324

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07C315/02 C07C317/10 C07C317/18 C07C319/20 C07C323/03 C07C323/16 C07C381/12 C07D333/46		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	A. ISSARIS, ET AL.: "Polymerization mechanism of 1-(butylsulphi(o)nyl)-methyl-4-(halomethyl)benzene: The effect of polariser and leaving group" MACROMOLECULES, Bd. 31, Nr. 14, 14. Juli 1998 (1998-07-14), Seiten 4426-4431, XP000768801 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0024-9297 Seite 4427	1
A	EP 0 644 217 A (HOECHST) 22. März 1995 (1995-03-22) Beispiele 1,3	1
--- -/-- ---		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. November 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 14/12/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter English, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06324

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 705 857 A (HOECHST) 10. April 1996 (1996-04-10) Beispiele 1-5 ---	1
A	BURN P L ET AL: "Chemical tuning of the electronic properties of poly(p-phenylenevinylene)-based copolymers" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 115, Nr. 22, 3. November 1993 (1993-11-03), Seiten 10117-10124, XP002088191 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 in der Anmeldung erwähnt Schema V ---	1
A	P.M. LAHTI, ET AL.: "Polymerisation of alpha, alpha'-bis(dialkylsulphonio)-p-xylene dihalides via p-xylylene intermediates: evidence for a nonradical mechanism" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 110, Nr. 21, 12. Oktober 1988 (1988-10-12), Seiten 7258-7259, XP002124196 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0002-7863 Verbindungen 1a-f ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 571 (C-0790), 19. Dezember 1990 (1990-12-19) & JP 02 250836 A (SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY), 8. Oktober 1990 (1990-10-08) Zusammenfassung ---	1
X	EP 0 170 073 A (MERCK & CO) 5. Februar 1986 (1986-02-05) Seite 140, Zeile 1; Beispiel 137 ---	15
X	EP 0 167 139 A (MERCK & CO) 8. Januar 1986 (1986-01-08) Seite 151, Zeile 1; Beispiel 137 ---	15
	--- -/--	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06324

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	<p>A.J.J.M. VAN BREEMEN, ET AL.: "Highly selective route for producing unsymmetrically substituted monomers toward synthesis of conjugated polymers derived from poly(p-phenylene vinylene)"</p> <p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 64, Nr. 9, 30. April 1999 (1999-04-30), Seiten 3106-3112, XP002124197 American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0022-3263 das ganze Dokument -----</p>	1-3,5-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/06324

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0644217 A	22-03-1995	JP 7179573 A US 5917003 A	18-07-1995 29-06-1999
EP 0705857 A	10-04-1996	JP 8113629 A US 5763539 A	07-05-1996 09-06-1998
JP 02250836 A	08-10-1990	JP 2640532 B	13-08-1997
EP 0170073 A	05-02-1986	CA 1273012 A DK 297585 A ES 544751 A JP 61083183 A	21-08-1990 14-03-1986 01-09-1986 26-04-1986
EP 0167139 A	08-01-1986	AT 61057 T CA 1273011 A DK 297385 A ES 544752 A JP 61063678 A	15-03-1991 21-08-1990 14-03-1986 01-09-1986 01-04-1986